

## DE4121138

### Publication Title:

Polyarylene ether(s) with high glass transition pt. and good melt processability - contain units derived from aromatic di:halide(s), triptycene bisphenol(s) and opt. other di:hydric phenol(s)

### Abstract:

Polyarylene ethers (I) are claimed, contg. 1-100 mol.% units of formula  $-(O-Tr-O-E')-$  (A) and 0-99 mol.% units of formula  $-(O-E-O-E')-$  (B), E = residue of dihydric phenol, E' = residue of aromatic dihalo cpd., Tr = residue of triptycene-bisphenol of formula (II) (with R' = H or SiMe<sub>3</sub>, R, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> = H, alkyl, alkoxy, aryl, aryloxy, benz-annellated residues or halogen, x = 0 or 1-4).

Amts. are 3-30 mol.% (A) and 70-97 mol.% (B) or 70-100 mol.% (A) and 0-30 mol.% (B), R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> = H and x = 0, residues E' are derived from 1,4-bis-(4'-fluorobenzoyl)-benzene (III) and/or 4,4' -difluorobenzophenone or 4,4'-dichloro-diphenylsulphone, apart from residue (Tr). (I) can also contain residues of hydroquinone and/or Bisphenol A or 4,4'-dihydroxy-diphenylsulphone.

USE/ADVANTAGE - (I) are useful for the prodn. of mouldings, injection moulded parts, adhesives and coating materials, films, fibres and composites (claimed). Provides new polyarylene ethers with a combination of very high glass transition pt. (T<sub>g</sub>) and good melt processing properties.

-----  
Data supplied from the esp@cenet database - <http://ep.espacenet.com>



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

①2 Offenlegungsschrift  
①0 DE 41 21 138 A 1

②1 Aktenzeichen: P 41 21 138.3  
②2 Anmeldetag: 26. 6. 91  
④3 Offenlegungstag: 7. 1. 93

⑤1 Int. Cl. 5:  
**C 08 G 65/38**  
C 08 G 75/23  
C 08 L 71/10  
D 01 F 6/66  
D 01 F 6/78  
// C 08 J 5/00, 5/04,  
5/18, C 08 L 81/06,  
C 09 D 171/10, C 09 J  
171/10

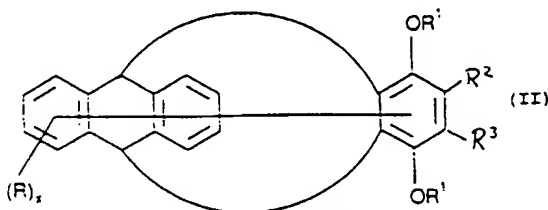
DE 41 21 138 A 1

⑦1 Anmelder:  
Hoechst AG, 6230 Frankfurt, DE

⑦2 Erfinder:  
Wilharm, Peter, Dr., 6200 Wiesbaden, DE

⑤4 Polyarylenether und ihre Verwendung

⑤7 Es werden Polyarylenether beschrieben, die 1 bis 100 Mol-% der wiederkehrenden Einheiten der Formel (I)  $[-(-O-Tr-O-E')-]$  und 0 bis 99 Mol-% der wiederkehrenden Einheiten der Formel (Ia)  $-(O-E-O-E')-$  enthalten, worin E der Rest eines zweiwertigen Phenols und E' der Rest einer zweiwertigen aromatischen Dihalogenverbindung ist, Tr ist der Rest eines zweiwertigen Phenols (Triptycen-Bisphenol), der Formel (II),



worin R<sup>1</sup> für Wasserstoff und Trimethylsilyl steht, R, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Alkyl-, Alkoxy-, Aryl-, Aryloxy-Gruppen, benzannelierte Reste oder Halogenatome bedeuten, und x Null oder eine ganze Zahl 1, 2, 3 oder 4 darstellt.

Durch den Triptycen-Anteil ist es möglich, die T<sub>g</sub> deutlich anzuheben, wobei gleichzeitig die Kristallinität vermindert und somit die Verarbeitbarkeit, beispielsweise zu Formkörpern, verbessert wird.

DE 41 21 138 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft lineare Polyarylenether mit sehr hohen Glasumwandlungspunkten und gleichzeitig guter Schmelzverarbeitbarkeit und ihre Verwendung zur Herstellung von Formkörpern.

Polyarylenether sind seit langem bekannt. Diese Polymerklasse zeichnet sich durch wertvolle Gebrauchseigenschaften, wie hohe Temperaturbeständigkeit, gute elektrische und mechanische Eigenschaften und gute Beständigkeit gegenüber Chemikalienangriff und Lösemittelbeständigkeit aus.

Die Herstellung der Polyarylenether kann nach zwei verschiedenen Methoden erfolgen: durch elektrophile Polykondensation (Friedel-Crafts-Reaktion) oder durch nucleophile Polykondensation. Zur Herstellung von Polyarylenethern im technischen Maßstab wird sehr häufig das nucleophile Verfahren bevorzugt, weil die Struktur der erhaltenen Polymere einheitlicher ist als bei dem elektrophilen Verfahren.

Die Verfahrensbedingungen zur Herstellung von Polyarylenether durch nucleophile Polykondensation, insbesondere die anwendbaren Lösemittel und Zusätze sind umfangreich beschrieben [EP-B 00 01 879, EP-A 1 93 187, US-A 41 08 837, US-A 41 75 175, "Comprehensive Polymer Science", Band 5, Seite 483 ff. und Seite 561 ff., Hrsg. G. Allen, Pergamon Press 1989 und Polymer 22, 1096 (1981)].

Polyarylenether behalten ihre hervorragenden Gebrauchseigenschaften, wie beispielsweise Zähigkeit oder Steifigkeit auch bei hohen Temperaturen bei.

Zur Beurteilung der Formbeständigkeit in der Wärme kann beispielsweise der HDT-Wert (Heat Deflection Temperature, gemessen nach ISO 75 Verfahren A oder B) herangezogen werden. Ein hoher HDT-Wert für ein Polymer ist günstig, weil dadurch der potentielle Anwendungsbereich als temperaturbeständiger Konstruktionswerkstoff erweitert wird.

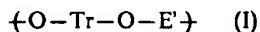
Ausschlaggebend für einen hohen HDT-Wert ist der Glasumwandlungspunkt ( $T_g$ ) des Polymeren. Generell gilt, daß eine Erhöhung des  $T_g$  auch eine Erhöhung des HDT-Wertes nach sich zieht. Andererseits hat bei teilkristallinen Polymeren eine Erhöhung des  $T_g$  im allgemeinen auch eine Erhöhung des Schmelzpunktes zur Folge. Ein hoher Schmelzpunkt ist aber ungünstig für die Schmelzverarbeitbarkeit. Beispielsweise bewirkt eine hohe Verarbeitungstemperatur häufig einen thermischen Abbau oder Vernetzung des Polymeren. Wünschenswert ist daher eine Erhöhung des  $T_g$  bei teilkristallinen Polymeren unter gleichzeitiger Erniedrigung der Kristallinität, wodurch Schmelzpunkt und Verarbeitungstemperatur abgesenkt werden können.

Es ist bekannt, daß die Verwendung von bestimmten spirocyclischen Bisphenolen (Cardo-Bisphenole) als Monomere die  $T_g$  steigern kann, beispielsweise in Polyarylenethern auf der Basis von 9,9-Bis(4-hydroxyphenyl)fluoren (Polymer 29 358 (1988) und DE-A 37 25 058). Hierbei wird die Verarbeitbarkeit nicht verschlechtert. Nachteilig aber ist der hohe Preis der Cardo-Bisphenole, weil bereits die Ausgangsverbindungen wie Fluorenol oder Xanthon teuer sind und somit deren Einsatz unwirtschaftlich ist.

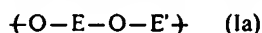
Weiterhin ist bekannt, daß der Einbau von Kinken und sperrigen Seitenketten die Kristallinität von teilkristallinen Polyarylenethern senken und damit zu einer besseren Schmelzverarbeitbarkeit führen kann. So werden beispielsweise Polyarylenetherketone mit verbesserter Verarbeitbarkeit beschrieben, was durch den Einbau von speziellen mehrkernigen Aryleneinheiten erreicht wurde (EP-A 03 15 441). Nachteilig ist, daß die angeführten Verbindungen nur durch aufwendige Synthesen zugänglich sind.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Polyarylenether mit hoher Glasumwandlungstemperatur bei gleichzeitig guter Schmelzverarbeitbarkeit bereitzustellen.

Die Erfindung betrifft somit Polyarylenether mit 1 bis 100 Mol-% der wiederkehrenden Einheiten der Formel (I)



und 0 bis 99 Mol-% der wiederkehrenden Einheiten der Formel (Ia)

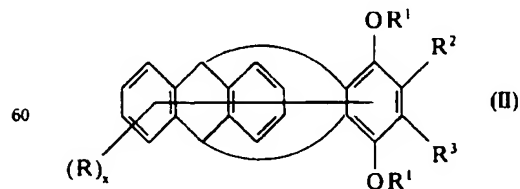


worin

E der Rest eines zweiwertigen Phenols und

E' der Rest einer zweiwertigen aromatischen Dihalogenverbindung ist, deren Chlor- oder Fluor-Abgangsgruppen durch ortho- oder para-ständige elektronenabziehende Gruppen aktiviert sind,

Tr ist der Rest eines zweiwertigen Phenols, im nachfolgenden "Triptycen-Bisphenol" genannt, der Formel (II),



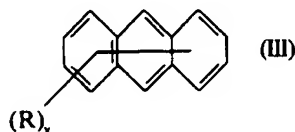
worin

R<sup>1</sup> für Wasserstoff und Trimethylsilyl steht,

R, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Alkyl-, Alkoxy-, Aryl-, Aryloxy-Gruppen, benzanne-lierte Reste oder Halogenatome bedeuten, vorzugsweise Methyl-, Chlor-, Methoxy-, Phenoxy-Gruppen und

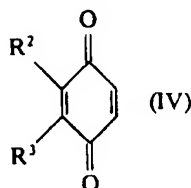
x Null oder eine ganze Zahl 1, 2, 3 oder 4 darstellt.

Die Triptycen-Bisphenole der Formel (II), können durch Cycloaddition (Diels-Alder-Reaktion) von Anthracen oder Anthracen-Derivaten der Formel (III)



worin

R und x die bei Formel (II) angegebene Bedeutung haben, mit Benzochinon oder Benzochinon-Derivaten der Formel (IV),



worin

R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> die vorstehend angegebene Bedeutung haben, und nachfolgender Säure- oder Basen-katalysierter Isomerisierung hergestellt werden.

Neben Anthracen sind folgende mehrkernige aromatische Verbindungen zur Herstellung der Triptycen-Bisphenole geeignet:

1-, 2- und 9-Methyl-anthracen, 9-Chlor-, 9-Brom-, 9-Benzoyl-, 9-Nitro-, 9-Phenyl-, 9-Methoxy- und 9-Benzyloxy-anthracen, die verschiedenen Dimethylanthracene wie 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5-, 1,8-, 2,3-, 2,6-, 2,7-, 2,9-, 3,9- und 9,10-Dimethyl-anthracen, ferner 9,10-Dichlor-, 9,10-Dibrom-, 9,10-Dibenzoyl-, 9,10-Dinitro-, 9,10-Diphenyl-, 1,5-Dimethoxy-, 1,5-Diphenoxy-, 1,5-Benzyloxy- und 2,9,10-Trichlor-anthracen, 1,2,4-, 1,3,6-, 1,3,10-, 1,4,6-, 2,3,6-, 2,3,9-, 1,2,4-, 1,9,10- und 2,9,10-Trimethyl-anthracen, 1,2,3,4-, 1,2,5,6-, 1,2,7,8-, 1,2,9,10-, 1,3,5,7-, 1,3,6,8-, 2,3,6,7- und 1,2,3,4-Tetramethyl-anthracen, 1,2-Benz-anthracen, 1,2,3,4-Dibenz-anthracen, 1,2,5,6-Dibenz-anthracen, 3-Methyl-cholanthren, Tetracen, Pentacen, Rubren und Perylen.

Neben Benzochinon sind folgende chinoiden Verbindungen zur Herstellung der Triptycen-Bisphenole geeignet: Methyl-, Phenyl-, Methoxy-, Phenoxy-, Chlor-benzochinon, 2,3-Dimethyl-, 2,3-Diphenyl-benzochinon und Naphthochinon.

Die Bedingungen zur Herstellung der Bisphenole sind in W. Theilacker et al., "Synthese des Triptycens und seiner 9- und 9,10-Derivate", Chem. Ber. 93, 1658 (1960) und in L. W. Butz, A. W. Rytina "The Diels-Alder-Reaction: Quinones and other Cyclenones", Org. Reactions 5, 136 beschrieben.

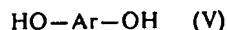
Die Triptycen-Bisphenole der Formel (II) besitzen wie Hydrochinon eine hohe Reaktivität und sind zur Herstellung von Polyarylenethern sehr gut geeignet.

Diese Ähnlichkeit im Reaktionsverhalten kann dazu ausgenutzt werden, um beispielsweise Polyarylenether, deren Wiederholungseinheit einen Rest enthält, der von Hydrochinon oder Hydrochinon-Verbindungen abgeleitet ist, dadurch zu modifizieren, daß dieser Rest vollständig oder teilweise gegen die Bisphenole ausgetauscht wird.

Bei teilweisem Ersatz von Hydrochinon, beispielsweise in Poly(etheretherketon) (PEEK) oder Poly(etheretherketonketon) (PEEKK), erhält man Polymere, deren T<sub>g</sub> deutlich angehoben sind bei gleichzeitig reduzierter Kristallinität und niedrigerem Schmelzpunkt. Im allgemeinen zeigt sich, daß bis zu ca. 30 Mol-% der Hydrochinon-Einheiten durch Triptycen-Einheiten ausgetauscht werden können, wobei kristallisierende Polymere erhalten werden. Ein bevorzugter Bereich in der Zusammensetzung der wiederkehrenden Einheiten der Formel (I) und (Ia) liegt somit bei 3 bis 30 Mol-% der Einheiten gemäß Formel (I) und 70–97 Mol-% der Einheiten gemäß Formel (Ia). Bei höheren Gehalten z. B. 30 bis 100 Mol-% an Triptycen-Einheiten erhält man dagegen amorphe Polymere. Hier liegt ein bevorzugter Bereich bei 70 bis 100 Mol-% der Einheiten gemäß Formel (I) und 0 bis 30 Mol-% der Einheiten gemäß Formel (Ia).

Die vorliegende Erfindung ermöglicht es somit, Polyarylenether, deren Wiederholungseinheiten einen Rest enthalten, der von Hydrochinon oder Hydrochinon-Verbindungen abgeleitet ist, so abzuwandeln, daß einerseits die T<sub>g</sub> deutlich angehoben wird, andererseits gleichzeitig die Kristallinität vermindert und somit auch die Verarbeitbarkeit verbessert wird. Die Polyarylenether gemäß der Erfindung sind zudem fast farblos.

Als Comonomere können Bisphenole der Formel (V)



worin

Ar ein Arylenrest mit C<sub>6</sub> bis C<sub>30</sub>-Atomen darstellt, allein oder in Mischung eingesetzt werden.

Abgesehen von dem bereits angeführten Hydrochinon sind weitere geeignete einkernige Bisphenole bei-

spielsweise Hydrochinon-Derivate und Resorcin. Bevorzugt werden z. B. Methylhydrochinon, Phenylhydrochinon, 2,3,6-Trimethylhydrochinon und Resorcin.

Weitere Bisphenole, die als Comonomere zusammen mit den vorgenannten Bisphenolen verwendet werden können, lassen sich durch die Formel (VI)

$$\text{HO}-\text{Ar}'-\text{B}-\text{Ar}'-\text{OH} \quad (\text{VI})$$

**beschreiben, worin**

Ar' ein Arylenrest, vorzugsweise Phenylen oder Naphthylen ist, der durch Gruppen A und A' substituiert sein kann.

A und A' stehen für gleiche oder verschiedene Alkyl- oder Alkoxygruppen, vorzugsweise Methyl-, Methoxy-, Phenoxygruppen oder Halogenatome,

m ist gleich oder verschieden und bedeutet Null oder eine ganze Zahl 1, 2, 3 oder 4,

m ist gleich oder verschieden und bedeutet Null oder eine ganze Zahl 1, 2, 3 oder 4, B ist eine direkte Bindung oder  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $SO_2$ ,  $-C_6H_4-$ ,  $-O-C_6H_4-O-$ ,  $-CO-$ ,  $-CO-Ph-CO-$ , eine Alkyliden- oder Cycloalkylidengruppe.

Bevorzugte Comonomere sind:

Bevorzugte Comonomere sind:  
 4,4'-Dihydroxybiphenyl, 3,3',5,5'-Tetramethyl-4,4'-dihydroxybiphenyl, 4,4'-Dihydroxydiphenylether, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfid, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon (Bisphenol S), Tetramethylbisphenol S, Bis-(4-hydroxyphenyl)methan, 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)ethan, 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan (Bisphenol A), Tetramethylbisphenol A, 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)hexafluorpropan, 1-Phenyl-1,1-bis(4'-hydroxyphenyl)methan, 1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)3,3,5-trimethyl-cyclohexan, 4,4'-Dihydroxybenzophenon,

1,4-Bis(4'-hydroxybenzoyl)benzol.

Die für das Verfahren gemäß der Erfindung geeigneten Dihalogenverbindungen sind Verbindungen, die mindestens eine funktionelle Gruppe  $-Y-Ar''-X$  tragen, worin

Y für  $-\text{CO}-$ ,  $-\text{SO}_2-$ ,  $-\text{SO}-$ ,  $-\text{P}(\text{O})\text{R}'-$ ,  $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$  oder  $-\text{C}(\text{CN})_2-$  steht,

Ar" für Phenyl- oder substituierte Phenyl-Gruppe, vorzugsweise substituiert mit Alkyl-, Aryl-, Alkoxy- oder Aryloxyresten, und

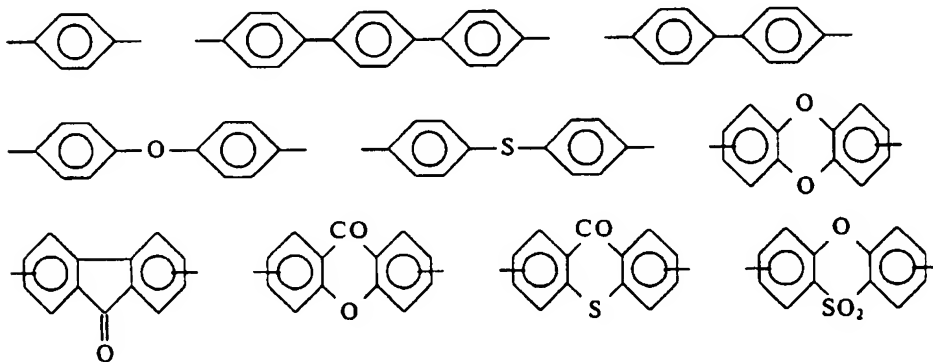
X eine Halogen-Gruppe, vorzugsweise Fluor oder Chlor in ortho- oder para-Position bezüglich Y ist.

Beispiele für solche Verbindungen werden durch die Formeln (VII) und (VIII)

$$X-Ar''-Y-Ar''-X \quad (VII)$$
$$X-Ar''-Y-Ar'''-Y-Ar''-X \quad (VIII)$$

wiedergegeben, worin

X, Ar'' und Y die oben angeführte Bedeutung haben, Ar''' ist eine divalente aromatische Gruppe, vorzugsweise



**Geeignete Dihalogenverbindungen sind beispielsweise:**

4,4'-Dichlorbenzophenon, 1,4-Bis-(4'-chlorbenzoyl)benzol, 1-(4'-Chlorbenzoyl)-4-(2'-chlorbenzoyl)benzol,

4,4'-Dichlorbenzophenon, 1,4-Bis-(4'-Chlorbenzoyl)benzol, 1-(4'-Chlorbenzoyl)-4-(2'-Chlorbenzoyl)benzol, 1,3-Bis-(4'-chlorbenzoyl)benzol, 4,4'-Bis-(4-chlorbenzoyl)biphenyl, 4,4'-Bis-(4-chlorbenzoyl)diphenylether,

4,4'-Difluorbenzophenon, 2,2'-Difluorbenzophenon, 1,4-Bis-(4'-fluorbenzoyl)benzol,

1-(4'-Fluorbenzoyl)-4-(2'-fluorbenzoyl)benzol, 1,3-Bis-(4'-fluorbenzoyl)benzol.

1-(4'-Fluorbenzoyl)-4-(2'-fluorbenzoyl)benzoi, 1,3-Bis-(4'-fluorbenzoyl)benzoi,  
4,4'-Bis-(4'-fluorbenzoyl)biphenyl, 4,4'-Bis(4'-fluorbenzoyl)diphenylether, 4,4'-Bis-(4'-fluorbenzoyl)naphthalin,

4,4'-Bis-(4'-fluorbenzoyl)biphenyl, 4,4'-Bis(4'-fluorbenzoyl)biphenylether, 4,4'-Bis-(4'-fluorbenzoyl)naphthalene, 3,6-Difluorfluoren-3,6-Difluordibenzophenothiophen-S,S'-dioxid, Bis-(4'-fluorphenyl)phenylphosphinoxid,

3,6-Difluorofluoren-3,6-Difluordibenzophenothiofen-3,3'-dioxid, Bis-(4'-Fluorphenyl)phenylsulfon, 4,4'-Bis-(4'-chlorphenylsulfonyl)-biphenyl, 4,4'-Dichlordiphenylsulfon, 4,4'-Difluordiphenylsulfon,

4,4'-Bis(4'-chlorophenylsulfonyl)-biphenyl, 4,4'-Dichlorodiphenylsulfon, 4,4'-Dinitro-  
1,4-Bis-(4'-chlorobenzolsulfonyl)benzol, 1,3-Bis-(4'-chlorobenzolsulfonyl)benzol.

1,4-Bis-(4-chlorbenzolsulfonyl)benzol, 1,3-Bis-(4-chlorbenzolsulfonyl)benzol,  
3,3',5,5'-Tetramethyl-4,4'-dichlordiphenylsulfon, 3-Chlor-4,4'-dichlordiphenylsulfon.

1,3-Dimethyl-4,6-bis(4'-chlorophenylsulfonyl)benzol

und Mischungen daraus.

Die Herstellung der Polyarylenether gemäß der Erfindung wird nach bekannten Polykondensationsverfahren durchgeführt, wobei die Polykondensation in Gegenwart einer anorganischen Base erfolgt. Geeignete Verbindungen sind Alkalihydroxide, -Carbonate, Hydrogencarbonate, -Fluoride. Bevorzugt sind die Carbonate und Hydrogencarbonate des Natriums und Kaliums und Mischungen daraus, beispielsweise Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Cäsiumcarbonat, Kaliumfluorid und Mischungen daraus.

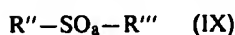
Es ist bekannt, daß die Verwendung von Kalium-Salzen im Vergleich zu den Natrium-Salzen eine schnellere Reaktion bewirkt, andererseits aber die Verwendung von Natrium-Salzen weniger Nebenreaktionen nach sich zieht. Günstig ist die Anwendung von Mischungen aus Kalium- und Natrium-Salzen.

Die Gesamtmenge an Base ist im allgemeinen so bemessen, daß pro Mol Hydroxylgruppen wenigstens ein Mol, vorzugsweise 1,0 bis 1,2 Mol Metallatome vorhanden sind.

Die Basen werden in gemahlener und getrockneter Form eingesetzt, wobei die Korngröße kleiner 0,4 mm, vorzugsweise 1 bis 350 µm betragen soll.

Das Verfahren wird im allgemeinen in einem polaren, aprotischen Lösemittel durchgeführt.

Bevorzugt eingesetzt werden aromatische oder aliphatische Sulfoxide oder Sulfone der Formel (IX)



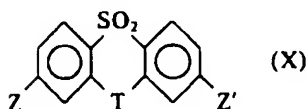
worin

a = eine ganze Zahl 1 oder 2 ist,

R'', R''' gleich oder verschieden sind und Alkyl- oder Aryl-Gruppen bedeuten. Dabei können R'', R''' auch zusammen ein divalenten Radikal darstellen.

Beispiele für solche aromatischen oder aliphatischen Lösemittel sind Dimethylsulfoxid, Dimethylsulfon, 1,1-Dioxathiolan (Sulfolan).

Besonders bevorzugt sind aromatische Sulfone der Formel (X)



worin

T eine direkte Bindung, Sauerstoff oder zwei Wasserstoff-Atome, die je an einem der beiden aromatischen Kerne gebunden sind, und

Z, Z' gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Alkyl- oder Aryl-Gruppen bedeuten.

Beispiele für solche aromatischen Sulfone sind Diphenylsulfon, Ditolylsulfon, Dibenzothiophen-S,S-dioxid, 4-Phenylsulphonyl-biphenyl, bevorzugt ist Diphenylsulfon.

Die polaren, aprotischen Lösemittel werden in solchen Mengen angewandt, daß die Reaktionslösungen einen Feststoffgehalt von 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 15 bis 40 Gew.-% aufweisen.

Dem Lösemittel kann auch ein Azeotropbildner zur Entfernung des Reaktionswassers zugegeben werden. Geeignete Wasser-Azeotropbildner sind alle Substanzen, die im Bereich der Reaktionstemperatur bei Normaldruck siedend und sich mit dem Reaktionsgemisch homogen mischen lassen, ohne chemische Reaktionen einzugehen. Derartige Azeotropbildner sind beispielsweise Chlorbenzol, Toluol und Xylol.

Um hohe Molekulargewichte zu erzielen, ist es im allgemeinen wichtig, daß während der Polykondensationsreaktion im wesentlichen wasserfreie Bedingungen in der Reaktionsmischung sichergestellt werden. Obwohl sich geringe Wassermengen günstig bei der Umsetzung von aktivierten aromatischen Difluorverbindungen auswirken, sollte bei der Polykondensationsreaktion entstehendes Reaktionswasser sofort aus dem System entfernt werden.

Dies kann mit Hilfe eines Azeotropbildners, Anlegen von vermindertem Druck oder vorzugsweise durch Ein- oder Überleiten eines Stickstoffstroms und Abdestillieren geschehen.

Die untere Grenze der Reaktionstemperatur ist durch die Schmelztemperatur mindestens einer der Komponenten oder der Lösemittel und die obere durch die Zersetzungstemperatur der Kondensationspartner, des Lösemittels oder des entstehenden Polymeren gegeben.

Wenn kein Lösemittel verwendet wird, soll die Reaktionstemperatur im allgemeinen so hoch sein, daß das Bisphenol und das entstehende Polymer in geschmolzenem Zustand vorliegen.

Die jeweils günstigste Reaktionstemperatur hängt u. a. von der Reaktivität der Monomere und vom Lösemittel ab und liegt im allgemeinen im Bereich von 150 bis 400°C, vorzugsweise 200 bis 350°C bei Verwendung von Diphenylsulfon als Lösemittel. Dabei ist die stufenweise Erhöhung der Reaktionstemperatur innerhalb der angegebenen Temperaturgrenzen mit fortschreitender Polykondensation im allgemeinen sehr vorteilhaft.

Das Molekulargewicht der Polymere kann dadurch eingestellt werden, daß man eines der Monomere mit einem leichten Über- oder Unterschub bezüglich der stöchiometrisch erforderlichen Menge einsetzt. Bevorzugt wird das Bisphenol und die Dihalogenverbindung im Molverhältnis 1,1 : 1 bis zu 1 : 1,1 eingesetzt. Besonders bevorzugt wird ein geringer Überschub der Dihalogenverbindung eingesetzt.

Eine weitere Möglichkeit zur Einstellung des gewünschten Molekulargewichts besteht in der Zugabe einer kettenabrechenden Verbindung (Regler) bei der Polykondensation.

Als solche kommen beispielsweise Methylchlorid, 4-Chlordiphenylsulfon, 4-Fluorbenzophenon in Frage.

Wenn bei der Polykondensation das gewünschte Molekulargewicht erreicht worden ist, kann anschließend zur Stabilisierung von eventuell vorhandenen freien Phenolat-Endgruppen ein Arylierungs- oder Alkylierungsmittel angewendet werden.

Als solche kommen beispielsweise in Frage 4,4'-Difluorbenzophenon, 1,4-Bis(4'-fluorbenzoyl)benzol, Methylchlorid, 4-Chlordiphenylsulfon oder 4-Fluorbenzophenon.

Die Aufarbeitung der Reaktionslösung erfolgt nach den üblichen bekannten Verfahren. Vorteilhaft wird aus der Schmelze ein feinteiliges Gut erzeugt, welches durch Extraktion mit einem geeigneten Lösemittel (z. B. Aceton) von dem zur Polykondensation verwendeten Lösemittel (z. B. Diphenylsulfon) befreit wird. Ebenso kann zur Extraktion eine abgeschreckte Reaktionslösung, die beispielsweise durch Aufgießen auf eine Metallplatte in einer dünnen Schicht als Festkörper erhalten worden ist, nach feiner Mahlung zur Extraktion benutzt werden. Anschließend können Reste anorganischer Salze durch Extraktion mit Wasser und gegebenenfalls verdünnter Säure z. B. Salzsäure, Schwefelsäure entfernt werden.

Die Polymere besitzen eine inhärente Viskosität von wenigstens 0,2 dl/g, bevorzugt von 0,2 bis 2,5 dl/g, insbesondere von 0,4 bis 1,8 dl/g.

Die Polyarylenether zeichnen sich durch eine hohe Temperaturbeständigkeit, sehr gutes Brandverhalten und gute Verarbeitbarkeit bei hoher Zähigkeit und Festigkeit aus.

Aufgrund dieser Eigenschaften können sie vorteilhaft zur Herstellung von Formkörpern, z. B. Fasern, Folien, Spritzgußteilen, Kleb- und Beschichtungsstoffen, Matrixmaterial für Verbundwerkstoffe (Composites) und Kabelummantelungen verwendet werden.

Weiterhin können sie mit anderen Polymeren, z. B. Polyetherimide, Polyimide, Polyarylate, Polybenzimidazole, abgemischt und/oder verarbeitet werden und außerdem mit Füllstoffen, wie Glasfasern, Kohlefasern, Aramid-Fasern, mineralischen Füll- und Verstärkungsstoffen, wie Calciumcarbonat, Talkum, Magnesiumcarbonat, Glimmer und üblichen Zusatzstoffen, wie Stabilisatoren, Pigmenten, Entformungshilfsmitteln usw. versetzt werden.

Alle in den folgenden Beispielen genannten inhärenten Viskositäten sind Mittelwerte und wurden nach der Methode von Sorenson et al. ermittelt ("Präparative Methoden der Polymeren-Chemie", Verlag Chemie, Weinheim 1962, S. 40). Die inhärente Viskosität wurde unter folgenden Meßbedingungen bestimmt:

- Lösemittel : konz. Schwefelsäure mit einer Dichte von 1,84 g/cm<sup>3</sup>,
- Konzentration: 0,125 g Polymerisat gelöst in 25 ml Schwefelsäure,
- Meßtemperatur: 25°C.

#### Beispiele

In den Beispielen beziehen sich Teile und Prozente auf das Gewicht, weiterhin wird Dihydroxytrityphenyl als Abkürzung für 9,10-Dihydro-9,10-(1',2')benzenoanthracen-1,4-diol verwendet.

#### Beispiel 1

Die Polykondensation wurde in folgender Apparatur durchgeführt: Beheizbarer 2-l-Doppelmantel-Rührkessel aus V4A-Stahl, ausgestattet mit Bodenablaßventil, Einlaß für Stickstoff-Schutzgas, Rührer aus V4A-Stahl, Thermofühler für Innentemperaturmessung, Abgasrohr mit Tauchung in Wasser (Blasenzähler).

Die Messung der Viskosität der Reaktionslösung erfolgte durch Messung des Drehmoments an der Rührwelle. Man leitete während des gesamten Reaktionsverlaufs einen stetigen Stickstoff-Gasstrom über die Reaktionsmischung, um das bei der Reaktion entstandene Wasser zu entfernen.

In den Rührkessel wurden eingewogen: 322,3 g 1,4-Bis(4'-fluorbenzoyl)benzol, 280,6 g Dihydroxytrityphenyl, 127,2 g Natriumcarbonat (getrocknet und gemahlen), 1200 g Diphenylsulfon. Der Kesselinhalt wurde zuerst auf 200°C erhitzt. Nach 30 Minuten bei 200°C wurde die Temperatur im Verlauf von 4 Stunden auf 280°C gesteigert. Bei 280°C wurden portionsweise kleine Mengen Dihydroxytrityphenyl zugegeben, bis die Reaktionslösung die gewünschte Viskosität erreicht hatte. Anschließend wurden 8 g 1,4-Bis(4'-fluorbenzoyl)benzol als Kettenabbrecher zugegeben und die Lösung noch 30 Minuten nachgerührt.

Die viskose Reaktionslösung wurde auf einem Blech zu einer dünnen Platte ausgegossen, nach dem Erkalten gemahlen und daraus das Polymer wie folgt isoliert:

200 g Reaktionsmischung wurden jeweils für 1 Stunde mit folgenden Lösemittelmengen extrahiert: einmal mit 1,5 l Aceton bei Raumtemperatur, zweimal mit 1,5 l Aceton bei Rückfluß, dreimal mit 1,5 l Wasser bei 80°C, einmal mit 1,5 l Aceton bei Rückfluß. Anschließend wurde bei 120°C unter vermindertem Druck bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Das Polymer zeigte bei DSC-Messungen eine Glastemperatur von 244°C. Die inhärente Viskosität betrug 1,1 dl/g.

#### Beispiel 2

In die Apparatur gemäß Beispiel 1 wurden eingewogen: 322,3 g 1,4-Bis(4'-fluorbenzoyl)benzol, 28,6 g Dihydroxytrityphenyl, 127,2 g Natriumcarbonat (getrocknet und gemahlen), 1000 g Diphenylsulfon. In einen beheizbaren Tropftrichter mit Doppelmantel wurden folgende Reaktionskomponenten eingewogen: 98,0 g Hydrochinon und 100 g Diphenylsulfon.

Der Tropftrichter wurde auf 150°C thermostatisiert, wobei sich eine homogene, klare Schmelze bildete. Der Kesselinhalt wurde zuerst auf 200°C aufgeheizt. Unter Rühren wurde die Innentemperatur innerhalb von einer

Stunde auf 295°C gesteigert. Anschließend tropfte man langsam soviel der im Tropftrichter vorgelegten Mischung zu, bis die Reaktionslösung die gewünschte Viskosität erreicht hatte.

Anschließend wurden 8 g 1,4-Bis(4'-fluorbenzoyl)benzol als Kettenabbrecher zugegeben und die Reaktionslösung noch 30 Minuten nachgerührt. Die Aufarbeitung erfolgte analog zu der in Beispiel 1 beschriebenen Weise. Das Polymer zeigte bei DSC-Messungen eine Glasatemperatur  $T_g = 176^\circ\text{C}$  und einen Schmelzpunkt von  $T_m = 356^\circ\text{C}$ .

### Beispiel 3

In einen 250-ml-Dreihals-Kolben, ausgestattet mit Rührer, Einlaß für Stickstoff-Schutzgas und Abgasrohr mit Tauchung (Blasenzähler) wurden eingewogen: 25,43 g 4,4'-Difluordiphenylsulfon und 43,07 g Dihydroxytrypten-bis-trimethylsilyl-ether. Die Reaktionsmischung wurde bei 150°C aufgeschmolzen, 0,5 g Cäsiumfluorid zugegeben und die Temperatur 1 Stunde beibehalten. Anschließend wurde die Temperatur für 1 Stunde bei 200°C, dann 2 weitere Stunden bei 250°C gehalten. Bei 250°C schäumte die Schmelze stark auf wurde viskos und schließlich fest. Daher wurden 200 g Diphenylsulfon zugegeben, um die erstarrte Masse wieder rührfähig zu machen. Anschließend wurde bei 280°C noch 1 Stunde gerührt. Die Aufarbeitung des Polymers erfolgte analog zu Beispiel 1. Das Polymer zeigte bei DSC-Messungen eine Glasatemperatur  $T_g = 265^\circ\text{C}$ .

### Beispiele 4 bis 8

In diesen Beispielen wurde analog Beispiel 1 gearbeitet. Die Einsatzmengen der Reaktionsteilnehmer und die erhaltenen Eigenschaften werden in der Tabelle angeführt.

Tabelle

	Beispiel 4	5	6	7	8
1,4-Bis(4'-fluorbenzoyl)benzol (g)	322,3	225,6	—	—	—
1,4-Bis(4'-chlorbenzoyl)benzol (g)	—	106,6	—	—	—
4,4'-Difluorbenzoylbenzol (g)	—	—	218,2	218,2	—
4,4'-Dichlordiphenylsulfon (g)	—	—	—	—	287,2
Hydrochinon (g)	81,5	—	—	81,5	—
Dihydroxytrypten (g)	68,7	280,6	285	68,7	285
Natriumcarbonat <sup>1)</sup> (g)	137,8	137,8	137,8	137,8	127,2
Kaliumcarbonat <sup>1)</sup> (g)	—	6,9	6,9	6,9	—
Diphenylsulfon (g)	1200	1000	1000	—	1000
Xanthon (g)	—	—	—	1000	—
Glasatemperatur $T_g$ (°C)	182	244	255	180	196,5
Schmelzpunkt $T_m$ (°C)	331	—	— <sup>2)</sup>	— <sup>2)</sup>	—
inhärente Viskosität (dl/g)	—	1,1	1,2	1,4	—

<sup>1)</sup> getrocknet und gemahlen.

<sup>2)</sup> Kristallisation bei Temperatur (200°C).

### Beispiel 9

In einen 500-ml-Dreihals-Kolben, ausgestattet mit mechanischem Rührer, Einlaß für Stickstoff-Schutzgas und einem Aufsatz zur azotropen Wasserentfernung wurden folgende Rezepturbestandteile eingewogen: 42,95 g Dihydroxytrypten, 24,88 g Kaliumcarbonat und 200 ml Toluol. Die Lösung wurde unter Argon-Schutzgas zum Sieden erhitzt.

Anschließend ließ man langsam 200 ml Sulfolan zutropfen und erhöhte dabei die Innentemperatur in kleinen Schritten auf 160°C. Das entstehende Wasser-Toluol-Azeotrop destillierte dabei ab.

Nach vollständiger Entfernung des Reaktionswassers und des Toluols wurde eine Mischung aus 21,14 g 2,6-Difluorbenzonitril und 50 ml Sulfolan zugegeben. Anschließend wurde folgendes Temperaturprogramm angewendet: 1 Stunde, 200°C; 1 Stunde, 240°C; 1 Stunde, 260°C. Zur viskosen Reaktionslösung wurden dann 2 g 1,4-Bis(4-fluorbenzoyl)benzol als Kettenabbrecher zugegeben und die Reaktionslösung noch 30 Minuten nachgerührt.

Die Aufarbeitung des Polymers erfolgte durch Fällung in 1000 ml Methanol. Das ausgefallene, fast farblose, feine Polymer-Pulver wurde abfiltriert und nochmals nacheinander mit je 1000 ml Wasser (80°C) Wasser/Aceton (1 : 1) und Aceton (jeweils 50°C) gewaschen, abgesaugt und unter vermindertem Druck bei 120°C getrocknet.

Das Polymer zeigte bei DSC-Messungen bis 450°C kein Aufschmelzen.

### Beispiel 10

Beispiel 9 wurde mit folgenden Rezepturbestandteilen wiederholt:



21,48 g Dihydroxytrityphenyl, 17,12 g 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan, 19,1 g Natriumcarbonat und 200 ml Toluol wurden unter Argon-Schutzgas zum Sieden erhitzt.

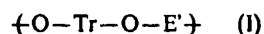
Anschließend ließ man langsam 250 ml Dimethylacetamid zutropfen, erhöhte dabei die Innentemperatur auf 160°C und entfernte das Reaktionswasser vollständig als Wasser-Toluol-Azeotrop.

5 Anschließend wurde eine Mischung aus 49,00 g 1,3-Bis(4'-fluorbenzoyl)benzol und 100 ml Dimethylacetamid zugegeben und die Reaktionsmischung 8 Stunden bei 160°C gerührt. Die weiteren Schritte erfolgten analog zu Beispiel 9.

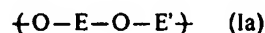
Das Polymer zeigte bei DSC-Messungen eine Glas temperatur von 190°C. Die inhärente Viskosität betrug 0,7 dl/g.

# Patentansprüche

1. Polyarylenether mit 1 bis 100 Mol-% der wiederkehrenden Einheiten der Formel (I)



und 0 bis 99 Mol-% der wiederkehrenden Einheiten der Formel (Ia)

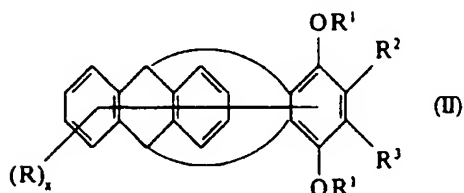


worin

E der Rest eines zweiwertigen Phenols und

E' der Rest einer zweiwertigen aromatischen Dihalogenverbindung ist,

Tr ist der Rest eines zweiwertigen Phenols (Triptycen-Bisphenol), der Formel (II),



worin

R¹ für Wasserstoff und Trimethylsilyl steht,

R, R² und R³ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Alkyl-, Alkoxy-, Aryl-, Aryloxy-Gruppen, benzannelierte Reste oder Halogenatome bedeuten, und

x Null oder eine ganze Zahl 1, 2, 3 oder 4 darstellt.

2. Polyarylenether nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Einheiten der Formel (I) 3 bis 30 Mol-% bzw. 70 bis 100 Mol-% und der der Formel (Ia) 70 bis 97 Mol-% bzw. 0 bis 30 Mol-% beträgt.

3. Polyarylenether nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das R¹, R² und R³ Wasserstoff und x gleich Null ist.

4. Polyarylenether nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel (II) x Null ist.

5. Polyarylenether nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Reste der Dihalogen-Verbindung 1,4-Bis(4'-fluorbenzoyl)benzol und/oder 4,4'-Difluorbenzophenon verwendet werden.

6. Polyarylenether nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Reste der Dihalogen-Verbindung 1,4-Bis(4'-fluorbenzoyl)benzol und/oder 4,4'-Dichlordiphenylsulfon verwendet werden.

7. Polyarylenether nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß neben dem Triptycen-Bisphenol-Rest Reste des Hydrochinons und/oder 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propans enthalten sind.

8. Polyarylenether nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß neben dem Triptycen-Bisphenol-Rest Reste des Hydrochinons und/oder 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfons enthalten sind.

9. Verwendung eines Polyarylenethers gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 zur Herstellung von Formkörpern, Spritzgußteilen, Kleb- und Beschichtungsstoffen, Folien und Fasern, sowie als Matrixmaterial für Verbundwerkstoffe (Composites).